

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

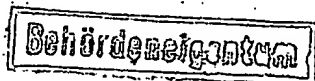
C 07 c

C 07 f

DEUTSCHES PATENTAMT



52



Deutsche Kl.:

12 o, 5/02

12 o, 7/03

12 o, 26/01

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1909 619

Aktenzeichen: P 19 09 619.6

Anmeldetag: 26. Februar 1969

Offenlegungstag: 18. September 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

28. Februar 1968

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

708788

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag

Vertreter:

Jung, Dipl.-Chem. Dr. phil. Elisabeth;  
Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Volker;  
Coldewey, Dipl.-Ing. Gerhard W.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

van Winkle, John Louis, San Lorenzo, Calif. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

BEST AVAILABLE COPY

ORIGINAL INSPECTED

© 9. 69 909 838/1547

10/120

DI 1909 619

DR. ELISABETH JUNG, DR. VOLKER VOSSIUS, DIPL.-ING. GERHARD COLDEWEY

PATENTANWÄLTE

1909619

8. MÜNCHEN 25 · SIEGESSTRASSE 28 · TELEFON 345067 · TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN

P 2590 J/k

26. Februar 1969

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,

Den Haag, Niederlande

---

" Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder  
Aldehyden "

---

Priorität : 28. Februar 1968, V. St. A.

Anmelde-Nr. : 708 788

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden, wobei äthylenisch ungesättigte Verbindungen mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Anwesenheit eines Komplexkatalysators umgesetzt werden, der Kobalt, Kohlenmonoxyd und ein Phosphin enthält.

Die Hydroformylierung äthylenisch ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit phosphinenthaltender Kobaltkomplexkatalysatoren ist beispielsweise aus der britischen Patentschrift 1 109 787 bekannt. Bei dem bekannten Verfahren wird die ungesättigte Verbindung mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt, welcher Kobalt in komplexer Form zusammen mit Kohlenmonoxyd und einem heterocyclischen Phosphin enthält.

909838/1547

POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 50175 · BANKKONTO: DEUTSCHE BANK A.G. MÜNCHEN, LEOPOLDSTR. 71, KTO. NR. 60/35794

Bisher sind insbesondere tertiäre Phosphine als vorteilhaft für den Einbau als Ligand in derartige Kobaltkomplexbkatalysatoren betrachtet worden. Primäre und sekundäre Phosphine zeigen nämlich eine höhere Reaktivität als tertiäre Phosphine, und sie sind daher leichter oxydierbar bzw. werden in einer oxydierenden Atmosphäre, beispielsweise in Anwesenheit von Kobalt, leicht abgebaut. Primäre und sekundäre Phosphine sind bisher als Liganden für den vorstehend angegebenen Zweck nicht verwendet worden, da derartige Komplexbkatalysatoren keine ausreichende Stabilität aufweisen.

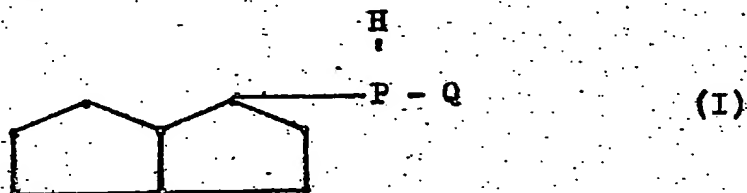
Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass durch Auswahl eines besonderen Typs von sekundären Phosphinen als Liganden in derartigen Kobaltkomplexbkatalysatoren sehr stabile Katalysatoren hergestellt werden können, welche sich gut für die Anwendung in Hydroformylierungsverfahren eignen, insbesondere, wenn hauptsächlich primäre Alkohole hergestellt werden sollen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden, wobei äthylenisch ungesättigte Verbindungen mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Anwesenheit eines Komplexbkatalysators umgesetzt werden, der Kobalt, Kohlenmonoxyd und ein Phosphin enthält, ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator verwendet wird, der als Ligand ein sekundäres Phosphin enthält, bei welchem das Phosphoratom an eine nichtacetylenische Kohlenwasserstoffgruppe und an eine Perhydropentalenylgruppe gebunden ist.

909838/1547

BAD ORIGINAL

Die neuen sekundären Phosphine, welche als Liganden in die kobalthaltigen Katalysatoren eingebaut werden, entsprechen der nachstehenden allgemeinen Formel



in welcher Q eine nichtacetylenische Kohlenwasserstoffgruppe (Hydrocarbylgruppe) bedeutet. Der Ausdruck "Kohlenwasserstoffgruppe" bezieht sich auf einen Rest, welcher durch Entfernung eines Wasserstoffatoms aus einem Kohlenwasserstoff entsteht. Bei der durch Q dargestellten Kohlenwasserstoffgruppe kann es sich um irgendeinen beliebigen, nichtacetylenischen organischen Rest handeln, der nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Beispielsweise kann es sich bei der nichtacetylenischen Kohlenwasserstoffgruppe um eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkarylgruppe handeln. Die betreffende Kohlenwasserstoffgruppe kann verzweigt-kettig oder geradkettig sein, und es kann ein Einring-System oder eine mehrkernige Gruppe sein. Im Rahmen der Erfindung geeignete Kohlenwasserstoffgruppen sind beispielsweise: die Methyl-, Äthyl-, Methallyl-, n-Butyl-, Hexyl-, Isooctyl-, Dodecyl-, Oleyl-, Octadecyl-, Eicosyl-, Hexacosyl-, Octacosyl-, Triaccontyl-, Hexatriacontyl-, Tetracontyl-, Cyclohexyl-, Cyclooctyl-, Cyclo-octenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, Benzyl- und Phenäthylgruppe. Bevorzugte Kohlenwasserstoffgruppen enthalten 10 bis 36 Kohlenstoffatome und insbesondere 16 bis 30 Kohlenstoffatome, da aus

909838/1547

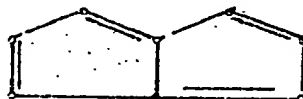
BAD ORIGINAL

diese Weise sekundäre Phosphine der allgemeinen Formel (I) mit höherem Molekulargewicht erhalten werden, die weniger flüchtig und daher besonders vorteilhaft bei der Anwendung als Hydroformylierungskatalysatoren sind.

In der vorstehend wiedergegebenen allgemeinen Formel (I) ist die transannulare Struktur, d.h. die Gruppe



eine Octahydropentalenyl-1-Gruppe, welche man sich als Derivat eines vollständig hydrierten Pentalens der nachstehenden Formel vorstellen kann :



Die Herstellung von sekundären Phosphinen der vorstehenden allgemeinen Formel (I) kann erfolgen, indem man ein primäres organisches Phosphin  $QPH_2$ , in welcher Q die vorstehend angegebene Bedeutung hat, mit 1,5-Cyclooctadien in Anwesenheit eines freien Radikale erzeugenden Katalysators und praktisch in Abwesenheit von Sauerstoff umsetzt. Wenn eine solche Umsetzung in Gegenwart eines freien Radikale erzeugenden Katalysators durchgeführt wird, beispielsweise eines Dialkylperoxyds, welches sich bei einer Temperatur von  $110^\circ C$  oder noch höher zersetzt, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von  $110$  bis  $150^\circ C$ , so bildet sich eine Mischung aus 9-Hydrocarbyl-9-phosphabi-

909838/1547

REPRODUCED FROM

BAD ORIGINAL

cyclo [4,2,1]-nonan, 9-Hydrocarbyl-9-phosphabicyclo[3,3,1]-nonan und einer wesentlichen Menge an Hydrocarbyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphin. Das zuletzt genannte sekundäre Phosphin kann durch fraktionierte Fällung isoliert werden, wobei die Unterschiede in der Basizität der genannten Phosphine und die geringe Löslichkeit von mit starken Säuren gebildeten Salzen in inerten Lösungsmitteln ausgenutzt werden. Vor der Abtrennung der Phosphine wird zweckmässig ihre Konzentration bestimmt, beispielsweise durch potentiometrische Titration mit Perchlorsäure unter Verwendung eines Gemisches aus Essigsäureanhydrid und Toluol als Lösungsmittel. Wenn das Phosphin der Formel  $QPH_2$  beispielsweise Eicosylphosphin ist, so enthält die entstehende Reaktionsmischung etwa 84 % 9-Eicosyl-9-phosphabicyclononane und etwa 16 % Eicosyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphin. Diese Mischung wird anschliessend in einem inerten neutralen Lösungsmittel, wie Hexan, aufgelöst und dann setzt man eine ausreichende Menge, vorher durch Titration festgelegt, einer starken Säure, beispielsweise Perchlorsäure, zu, so dass diejenige Phosphinfraktion ausgefällt wird, welche die stärkste Base darstellt, nämlich die Verbindung 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo[3,3,1]-nonan. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und isoliert und die überstehende Flüssigkeit wird für eine weitere Ausfällung einer Mischung aus 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo[3,3,1]-nonan und der Phosphinfraktion mit der am nächsten kommenden Basizität, nämlich 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo[4,2,1]-nonan verwendet. Diese fraktionierte Fällungsmassnahme wird nochmals wiederholt, um praktisch das gesamte 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo[4,2,1]-nonan abzutrennen. Die dabei anfallende

909838/1547

JANUARY 1968

BAD ORIGINAL

überstehende Lösung wird vorzugsweise ein oder zweimal über ein stark saures Ionenaustauscherharz geleitet, um letzte Spuren des tertiären Phosphins zu entfernen. Aus der dann erhaltenen zurückbleibenden Lösung wird das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt, indem man beispielsweise einen Stickstoffstrom unter mildem Erhitzen bis auf etwa 70 °C hindurchleitet. Auf diese Weise erhält man einen weissen wachsartigen Feststoff, der zur Hauptsache aus dem sekundären Phosphin, nämlich Eicosyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphin besteht. In der vorstehend beschriebenen Weise werden zuerst die tertiären Phosphine, nämlich 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo-[3,3,1]-nonan und 9-Eicosyl-9-phosphabicyclo-[4,2,1]-nonan entfernt, wodurch man das gewünschte sekundäre Phosphin, nämlich Eicosyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphin in einer Reinheit von etwa 87 % oder noch mehr erhält. Die Infrarotspektren und die kernmagnetischen Resonanzspektren sowie die massenspektrometrische Analyse sind mit der vorstehenden Struktur für das sekundäre Phosphin konsistent.

Gemäss einer anderen Ausführungsform kann man die betreffenden Hydrocarbyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphine auch durch eine direkte Synthese erhalten. Durch Umsetzen von Diäthylphosphit mit 1,5-Cyclooctadien erhält man Diäthyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphonat, welches durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel, wie Lithiumaluminiumhydrid, einem Silan oder einem Siloxan, zu dem neuen (Octahydropentalenyl-1-)-phosphin reduziert wird. Dieses primäre (Octahydropentalenyl-1-)-phosphin kann dann mit einem Olefin, welches vorzugsweise

909838/1547

10 bis 36 Kohlenstoffatome und insbesondere 16 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, in Anwesenheit von freien Radikalen weiter umgesetzt werden, wodurch man das gewünschte sekundäre Phosphin erhält, nämlich ein Hydrocarbyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphin. Beispielsweise wird durch die Umsetzung von (Octahydropentalenyl-1-)-phosphin mit Eicosen das Eicosyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphin erhalten.

Erfindungsgemäße neue Kobaltcarbonylkomplexbkatalysatoren, welche ein sekundäres Organophosphin als Liganden enthalten, können durch die nachstehende empirische Formel wiedergegeben werden:

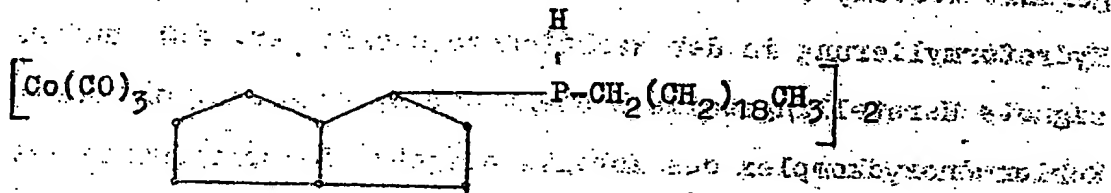


In dieser Formel bedeutet L das vorstehend durch Formel (I) wiedergegebene transannulare sekundäre Phosphin, m und n sind positive ganze Zahlen, deren Summe den Wert 4 hat, und x ist eine positive Zahl mit einem Wert zwischen 1 und 3.

Selbstverständlich können die durch die vorstehende empirische Formel (II) wiedergegebenen neuen Katalysatoren auch zwei verschiedene Liganden L enthalten, und sie können sogar zwei oder mehr der Gruppen  $L_m Co(CO)_n$  aufweisen. Die neuen Komplexbkatalysatoren aus Kobalt, Kohlenstoffmonoxyd und einem transannularen sekundären Phosphinliganden können eine monomere Struktur aufweisen oder sie können aus mehreren derartigen monomeren Einheiten aufgebaut sein. Beispielsweise kann es sich bei dem Katalysatorkomplex um ein Dimeres handeln, wie um ein Bis-(sekundärphosphin)-dikobalt-hexacarbonyl, welches sich durch die



nachstehende Formel wiedergeben lässt



Ein Teil des Kobalts kann auch in Form eines Phosphinkobalhydrocarbonyls oder eines Salzes dieser Verbindung vorliegen, und in diesem Fall besteht ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen molekularen Formen im Katalysatorkomplex.

Die neuen Katalysatoren können auf die verschiedenste Weise hergestellt werden. Eine sehr bequeme Methode besteht darin, dass man ein organisches oder anorganisches Kobaltsalz mit dem gewünschten Phosphinliganden kombiniert, beispielsweise in flüssiger Phase, und dann eine Reduktion und Carbonylierung durchführt. Sehr geeignet für diesen Zweck sind beispielsweise Kobaltsalze von Carbonsäuren, wie Acetate und Octanoate, sowie Kobaltsalze von Mineralsäuren, wie Chloride, Fluoride, Sulphate und Sulphonate. Auch Mischungen dieser Salze können zur Anwendung kommen. Falls jedoch derartige Mischungen für die Katalysatorherstellung verwendet werden, soll vorzugsweise mindestens eine Komponente einer solchen Mischung ein Kobaltsalz einer Alkylencarbonsäure mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sein. Die Wertigkeit des Kobalts kann dann reduziert werden und der kobalthaltige Komplex wird gebildet, indem man die Lösung in einer Atmosphäre aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd erhitzt. Die Reduktion kann von der praktischen Anwendung der Katalysatoren durch-

909838/1547

geführt werden, oder sie kann gleichzeitig mit der eigentlichen Hydroformylierung in der Reaktionszone erfolgen. Eine andere geeignete Herstellungsweise besteht darin, dass man von einem Kohlenmonoxydkomplex des Kobalts ausgeht. Beispielsweise ist es möglich, Dikobaltoctacarbonyl als Ausgangsmaterial zu verwenden und diese Substanz in einem Phosphinliganden der vorstehend erwähnten Art zu erhitzen, wodurch ein oder mehrere der Kohlenmonoxydmoleküle durch den Liganden ersetzt werden und auf diese Weise der gewünschte Katalysator entsteht. Wenn man diese zuletzt beschriebene Verfahrensweise in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel durchführt, so lässt sich der Komplex in kristalliner Form ausfällen, indem man die heisse Kohlenwasserstofflösung abkühlt. Röntgenstrahlanalysen des isolierten kristallinen Feststoffes bestätigen, dass es sich bei der kristallinen Form des Kobaltkomplexes um ein Dimeres mit einer linearen P-Co-Co-P-Gruppierung im Molekül handelt. Diese Herstellungsweise ist sehr zweckmässig, um die Anzahl der Kohlenmonoxydmoleküle und die Anzahl der Moleküle des Phosphinliganden in dem Katalysator zu regulieren. Durch Erhöhen des Anteils an dem Phosphinliganden, welcher zu dem Dikobaltoctacarbonyl zugesetzt wird, lässt sich die Anzahl der ersetzten Kohlenmonoxydmoleküle vergrössern.

Die erfindungsgemässe Hydroformylierung lässt sich bei Drucken weit unterhalb 70 atm bis hinunter zu Drucken von 1 atm oder noch niedriger durchführen. Unter vergleichbaren Bedingungen ist der üblicherweise verwendete Katalysator, nämlich Dikobaltoctacarbonyl, viel weniger stabil, so dass er sich zersetzt und

inaktiv wird. Das erfindungsgemässe Verfahren ist jedoch nicht auf das Arbeiten bei niedrigen Drucken beschränkt, sondern es können Drucke im Bereich von Atmosphärendruck bis zu 140 atm und selbst noch höher, sogar bis zu 350 atm, angewendet werden. Der speziell angewendete Druck richtet sich im gewissen Ausmass nach dem speziell eingesetzten Ausgangsmaterial und nach den Erfordernissen der Anlage. Im allgemeinen sind Drucke im Bereich von 21 bis 105 atm geeignet, insbesondere solche im Bereich von 28 bis 85 atm.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen im Bereich von 100 bis 300 °C, vorzugsweise im Bereich von 125 bis 210 °C und insbesondere ist ein Arbeiten bei einer Temperatur von etwa 150 °C zweckmässig.

Das Verhältnis des Katalysators zu der zu hydroformylierenden ungesättigten Verbindung ist im allgemeinen nicht kritisch und kann innerhalb eines weiten Bereiches variieren. Man kann dabei unter solchen Bedingungen arbeiten, dass eine praktisch homogene Reaktionsmischung entsteht. Eine Mitverwendung von Lösungsmitteln ist daher nicht unbedingt erforderlich. Lösungsmittel, welche inert sind, oder unter den angewendeten Hydroformylierungsbedingungen nicht stören, können jedoch mitverwendet werden. So lassen sich flüssige Kohlenwasserstoffe beispielsweise als Lösungsmittel einsetzen, ebenfalls eignen sich Alkohole, Äther, Acetonitril und Sulpholan. Das molare Verhältnis von Katalysator zu ungesättigter Verbindung in der Reaktionszone kann in jedem beliebigen Augenblick im Bereich von 1 : 1000 liegen.

909838/1547

10 : 1 ausgewählt werden. Im allgemeinen liegt jedoch das Molverhältnis unterhalb 1 : 1.

Wasserstoff und Kohlenmonoxyd können in wechselnden Mengenverhältnissen in die Reaktionszone eingespeist werden. Im allgemeinen wird ein Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxyd von mindestens 1 : 1 angewendet. Sehr geeignete Molverhältnisse von Wasserstoff zu Kohlenmonoxyd liegen im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1. Das bevorzugt anzuwendende Molverhältnis richtet sich in gewissem Ausmass nach der Art der gewünschten Reaktionsprodukte. Wenn die Reaktionsbedingungen so ausgewählt werden, dass zur Hauptsache ein Aldehyd gebildet wird, so tritt ein Mol Wasserstoff je Mol Kohlenmonoxyd in die Reaktion mit der äthyl- nisch ungesättigten Verbindung ein. Wenn dagegen bevorzugt ein primärer Alkohol erzeugt werden soll, wie bei dem erfindungsgemässen Verfahren, so werden 2 Mol Wasserstoff und 1 Mol Kohlenmonoxyd mit je einem Mol der ungesättigten Verbindung zur Umsetzung gebracht. Im allgemeinen wird es vorgezogen, Molverhältnisse von Wasserstoff zu Kohlenmonoxyd anzuwenden, welche etwas über den stöchiometrisch erforderlichen Werten liegen.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens, welcher auch durch das nachfolgende Beispiel erläutert wird, besteht darin, dass es möglich ist, Olefine mittels einer direkten einstufigen Hydroformylierung in eine Reaktionsmischung zu überführen, welche zur Hauptsache aus primären Alkoholen im Vergleich zu den Aldehyden und den als Nebenprodukt gebildeten gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht. Ausserdem sind die zur

909838/1547

BAD ORIGINAL

den normalen Olefinen erhaltenen Alkohole im allgemeinen geradkettige oder normale Isomere, selbst wenn es sich bei dem als Ausgangsmaterial eingesetzten Olefin um ein geradkettiges Alken mit mittelständiger Doppelbindung handelt. Durch entsprechende Auswahl der Reaktionsbedingungen innerhalb der vorstehend angegebenen Bereiche ist es möglich geworden, vorwiegend normale oder geradkettige Verbindungen zu erhalten, während die verschiedensten verzweigt-kettigen Isomeren nur in geringerer Konzentration anfallen. Im allgemeinen ist der Alkohol das gewünschte Endprodukt, und die erfindungsgemässen Katalysatoren ermöglichen es, innerhalb eines relativ breiten Bereiches der Reaktionsbedingungen derartige Alkohole zu erzeugen. Durch entsprechende Variierung der Reaktionsbedingungen ist es jedoch möglich, auch das Verhältnis von Aldehyd zu Alkohol entsprechend zu verändern. Durch sorgfältige Einstellung der entsprechenden Reaktionsvariablen kann man auch eine gewisse Kontrolle über das speziell erzeugte Isomere ausüben.

Das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich ganz allgemein für die Hydroformylierung jeder beliebigen Kohlenwasserstoffverbindung anwenden, welche mindestens eine ungesättigte aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aufweist, insbesondere, wenn es sich dabei um eine äthylenische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung handelt. So lassen sich erfindungsgemäss Olefine hydroformylieren, insbesondere monoolefinische Kohlenwasserstoffe, welche beispielsweise 2 bis 19 Kohlenstoffatome enthalten. Die Reaktionsmischungen bestehen dann zur Hauptsache aus Aldehyden und Alkanolen, welche ein Kohlenstoffatom mehr als das

909838/1547

Ausgangsolefin enthalten. Geeignete Ausgangskohlenwasserstoffe sind z.B. Monoolefine, wie Äthylen, Propylen, Butylen, Cyclohexen, 1-Octen, Dodecen, 1-Octadecen und Dihydronaphthalin.

Es kann sich dabei sowohl um Kohlenwasserstoffe mit verzweigter als auch mit gerader Kette handeln, und die Kohlenwasserstoffe können auch eine cyclische Struktur haben; die betreffenden Ausgangsverbindungen können ausserdem eine oder mehrere äthylenschnurartig ungesättigte Bindungen oder Olefinbindungen aufweisen.

Die ungesättigten Bindungen können konjugiert zueinander stehen, wie in 1,3-Butadien, oder sie können nichtkonjugiert sein, wie in 1,5-Hexadien bzw. in Bicyclo- $\left[2,2,1\right]$ -hepta-2,5-dien.

Im Fall von Polyolefinen ist es möglich, nur eine einzige Olefinbindung, mehrere derselben oder alle Olefinbindungen zu hydroformylieren. Die ungesättigten olefinischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen können dabei endständig zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen vorkommen, wie in 1-Penten, oder sie können mittelständig sein, wie in 4-Octen.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist von besonderem Wert, weil es dadurch möglich wird, Normalolefine mit mittelständiger ungesättigter Bindung, welche beispielsweise 4 bis 19 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisen, mittels einer direkten einstufigen Hydroformylierung in normale endständige Alkohole mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen zu überführen. Olefinische Kohlenwasserstofffraktionen, beispielsweise polymere Olefinfraktionen, Spaltwachsfraktionen und andere Fraktionen dieser Art, welche beträchtliche Mengenanteile an Olefinen mit mittelständigen Doppelbindungen enthalten, lassen sich auf diese Weise leicht

in Fraktionen überführen, welche endständige Aldehyde und endständige Alkohole mit einem Kohlenstoffatom mehr als die Ausgangsolefine enthalten, wobei die betreffenden primären Alkohole das Hauptreaktionsprodukt sind. Geeignete Ausgangsmaterialien sind beispielsweise  $C_7$ -,  $C_8$ -,  $C_9$ - und  $C_{10}$ - sowie höhere olefinische Fraktionen; ferner können für den gleichen Zweck olefinische Kohlenwasserstofffraktionen mit weiteren Siedebereichen eingesetzt werden, beispielsweise  $C_{7-9}$ -,  $C_{10-13}$ - und  $C_{14-17}$ -olefinische Kohlenwasserstofffraktionen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch zur Hydroformylierung von äthylenisch ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in Verbindungen, welche keine Kohlenwasserstoffe sind. So ist es möglich, olefinisch ungesättigte Alkohole, Aldehyde und Säuren zu den entsprechenden Alkoholen, Aldehyden und Säuren zu hydroformylieren, welche eine Aldehyd- oder Hydroxylgruppe an einem derjenigen Kohlenstoffatome aufweisen, welches an der olefinischen Bindung des Ausgangsmaterials beteiligt gewesen ist. Ungesättigte Aldehyde werden dabei zur Hauptsache in Dirole übergeführt.

Das olefinische Ausgangsmaterial kann auch zwei oder mehr der vorstehend genannten Olefine enthalten. Olefinische Kohlenwasserstofffraktionen werden unter den vorstehend genannten Bedingungen zu Mischungen hydroformyliert, welche Aldehyde und Alkohole enthalten, wobei die Alkohole der Hauptbestandteil sind.

Die so erhaltenen Reaktionsmischungen können in üblicher Weise

909838/1547

BAD ORIGINAL

vom Katalysator befreit werden, und dann werden die gebildeten Produkte auseinandergetrennt, beispielsweise durch Phasenbildung und Phasentrennung, Lösungsmittlextraktion, Destillation, Fraktionierung und Adsorption. Die eingesetzten Katalysatoren oder ihre Komponenten sowie nicht umgewandeltes Ausgangsmaterial können vollständig oder teilweise in die Reaktionszone zurückgeführt werden.

#### Ausführungsbeispiel

Es wird ein Reaktor aus rostfreiem Stahl mit 300 ml Fassungsvermögen verwendet, welcher als Autoklav ausgebildet ist und magnetisch mit einer Geschwindigkeit von 1250 UpM gerührt wird. Der Autoklav ist mit einem Vorratsbehälter für eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxydgas verbunden, welcher die Gas-mischung bei jedem beliebigen konstanten Druck einspeist. Der eingesetzte Katalysator wird in situ aus Kobaltoctanoat und einem transannularen sekundären Phosphin hergestellt. Der Reaktor wird mit den Katalysatorkomponenten, nämlich Kobaltoctanoat und Eicosyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphin mit einem Reinheitsgrad von 87 % sowie mit dem betreffenden Olefin, nämlich 1-Dodecen, und Kaliumhydroxyd beschickt. Dann wird der Reaktor verschlossen, evakuiert und mit einem Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd beaufschlagt, bis alle Fremdgas ausgespült sind. Anschliessend wird der Reaktor unter einem ausreichenden Druck des Gasgemisches aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd erhitzt, bis sich bei der betreffenden Reaktionstemperatur ein Innendruck von etwa 85 atm einstellt. Nach dem Tempera-

909838/1547

BAD ORIGINAL



turausgleich wird die Druckverminderung aufgezeichnet.

Die angewendeten Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend in der Tabelle zusammengefasst.

Tabelle

Hydroformylierung von 1-Dodecen :

Phosphin-Ligand	Eicosyl-(octahydro-pentalenyl-1-)-phosphin
Kobalt, Gew.%	0,2
Mol-Verhältnis	
Phosphin/Kobalt	1,5
KOH/Kobalt	0,75
H <sub>2</sub> /CO	2,1
Reaktionsbedingungen	
Temperatur, °C	183 - 184
Druck, Atmosphären	85
Für eine 50 %-ige Umwandlung erforderliche Zeit in Min.	133
Umwandlung von 1-Dodecen, Gew.%	98,5
Umwandlung in (jeweils Gew.%)	
gesättigten Kohlenwasserstoff	14,0
Aldehyde	0,0
primäre Alkanole	84,3

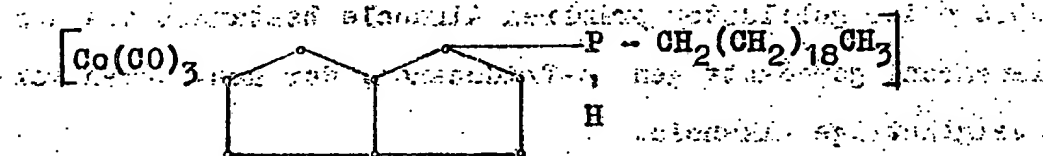
60,4 % der gebildeten primären Alkanole bestanden aus dem linearen, geradkettigen n-Tridecanol, der Rest waren verzweigt-kettige Alkanole.

Patentansprüche :

909838/1547

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und/oder Aldehyden, wobei äthylenisch ungesättigte Verbindungen mit Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in Anwesenheit eines Komplexkatalysators umgesetzt werden, der Kobalt, Kohlenmonoxyd und ein Phosphin enthält, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator verwendet wird, der als Ligand ein sekundäres Phosphin enthält, bei welchem das Phosphoratom an eine nicht-acetylenische Kohlenwasserstoffgruppe und an eine Perhydropentalenylgruppe gebunden ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator verwendet wird, der als Ligand ein sekundäres Hydrocarbyl-(octahydropentalenyl-1-)-phosphin enthält, wobei die Hydrocarbylgruppe vorzugsweise 16 bis 30 Kohlenstoffatome aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator der nachstehenden Formel oder ein Dimeres davon verwendet wird



4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsmaterial ein olefinischer Kohlenwasserstoff mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.

909838/1547

BAD ORIGINAL

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck im Bereich von 28 bis 85 atm durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 125 bis 210 °C durchgeführt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**